



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 18 600.9

Anmeldetag: 14. April 2000

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Lasermarkierbare Kunststoffe

IPC: C 08 K, C 08 J, B 29 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. März 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 D a r m s t a d t

Lasermarkierbare Kunststoffe

Lasermarkierbare Kunststoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Dotierstoff mindestens ein Metall- bzw.
5 Halbmetailpulver ausgewählt aus der Gruppe Aluminium, Bor, Titan, Magnesium, Kupfer, Zinn, Silizium und/oder Zink und ein oder mehrere Effektpigmente auf Basis von Schichtsilikaten enthalten.

Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in fast allen Industrie-
10 zweigen zunehmend wichtiger. So müssen häufig z. B. Produktionsdaten, Verfallsdaten, Barcodes, Firmenlogos, Seriennummern, etc., auf Kunststoffen oder Kunststoffolien aufgebracht werden. Derzeit werden diese Markierungen überwiegend mit konventionellen Techniken wie Drucken,
15 Prägen, Stempeln und Etikettieren ausgeführt. Wachsende Bedeutung gewinnt aber die berührungslose, sehr schnelle und flexible Markierung mit Lasern, insbesondere bei Kunststoffen. Mit dieser Technik ist es möglich graphische Beschriftungen, wie z.B. Barcodes, mit hoher Geschwindigkeit auch auf eine nicht plane Oberfläche aufzubringen. Da sich die Be-
20 schriftung im Kunststoffkörper selbst befindet, ist sie dauerhaft abriebbeständig.

Viele Kunststoffe, wie z.B. Polyolefine und Polystyrole, lassen sich bisher nur schwierig oder überhaupt nicht mit dem Laser markieren. Ein CO₂-
25 Laser, der Licht im Infrarotbereich bei 10,6 µm aussendet, bewirkt bei Polyolefinen und Polystyrolen selbst bei sehr hohen Leistungen nur eine schwache, kaum lesbare Markierung. Im Falle der Elastomeren Polyurethan und Polyetherestern tritt mit Nd-YAG-Lasern keine Wechselwirkung, bei CO₂-Lasern dagegen eine Gravur auf. Der Kunststoff darf das
30 Laserlicht nicht völlig reflektieren oder durchlassen, da es dann zu keiner Wechselwirkung kommt. Es darf aber auch nicht zu einer starken Absorption kommen, da in diesem Fall der Kunststoff verdampft und nur eine Gravur zurückbleibt. Die Absorption der Laserstrahlen und somit die Wechselwirkung mit der Materie ist abhängig von dem chemischen Aufbau des Kunststoffes und der verwendeten Wellenlänge des Lasers. Vielfach
35 ist es notwendig, damit Kunststoffe laserbeschriftbar werden, entsprechende Zusatzstoffe, z.B. Absorber, zuzugeben.

Für die Laserkennzeichnung von Kunststoffen werden neben CO₂-Lasern zunehmend Nd:YAG-Laser verwendet. Die üblicherweise verwendeten YAG-Laser geben einen gepulsten Energiestrahl mit einer charakteristischen Wellenlänge von 1064 nm oder 532 nm ab. Das Absorbermaterial muß in diesem speziellen NIR-Bereich eine ausgeprägte Absorption zeigen, um bei den schnellen Beschriftungsvorgängen eine ausreichende Reaktion zu zeigen.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Dotierstoffe besitzen aber alle den Nachteil, daß sie den zu beschriftenden Kunststoff nachhaltig einfärben und folglich die Laserbeschriftung, die üblicherweise eine dunkle Schrift auf einem hellen Untergrund ist, dann nicht mehr ausreichend kontrastreich ist. Außerdem müssen sie in vergleichsweise hohen Konzentrationen zugesetzt werden und sind häufig toxikologisch nicht unbedenklich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher lasermarkierbare Kunststoffe zu finden, die unter Einwirkung von Laserlicht eine Markierung mit hohem Kontrast ermöglichen. Der Füllstoff bzw. das erfolgreiche Absorptionsmittel sollte daher eine sehr helle Eigenfarbe besitzen oder nur in sehr geringen Mengen eingesetzt werden müssen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die Lasermarkierbarkeit von Kunststoffen, insbesondere der Kontrast der Markierung verbessern läßt, wenn man ein Gemisch aus Metall- bzw. Halbmetallpulver und ein oder mehrere Effektpigmente auf Basis von Schichtsilikaten verwendet.

Die Lasermarkierung von Kunststoffen mit Perlglanzpigmenten wurde erstmals in Speciality Chemicals, Pearl Lustre Pigments - Characteristics and Functional Effects - May 1982, beschrieben.

Durch den Zusatz eines Metall- bzw. Halbmetallpulvers in Konzentrationen von 0,5 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.%, und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Effektpigment, wird bei der Lasermarkierung von thermoplastischen Kunststoffen ein deutlich höherer Kontrast erreicht.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein lasermarkierbarer Kunststoff dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff als Dotierstoff mindestens ein Metall- bzw. Halbmetallpulver ausgewählt aus der Gruppe Aluminium, Bor, Titan, Magnesium, Kupfer, Zinn, Silizium und/oder Zink und ein oder mehrere Effektpigmente auf Basis von Schichtsilikaten enthält.

Die Konzentration des Dotierstoffs im Kunststoff ist allerdings abhängig von dem eingesetzten Kunststoffsystem. Der geringe Anteil an Dotierstoff verändert das Kunststoffsystem unwesentlich und beeinflußt nicht dessen Verarbeitbarkeit.

Von den genannten Metall- oder Halbmetallpulvern ist Siliziumpulver bevorzugt. Als Dotierstoff können neben dem Effektpigment auch Metall- bzw. Halbmetallpulvergemische eingesetzt werden. Das Mischungsverhältnis beträgt vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1. Die Metall- bzw. Halbmetallpulver können dabei in jedem Verhältnis miteinander gemischt werden. Bevorzugte Metallpulvergemische sind: Silizium/Bor, Silizium/Aluminium, Bor/Aluminium und Silizium/Zink.

In bestimmten Zusammensetzungen des Dotierstoffs ist der zusätzliche Zusatz geringer Mengen eines Metallhalogenids, vorzugsweise Kalziumchlorid, für den Kontrast der Lasermarkierung des Kunststoffs vorteilhaft.

Transparente Thermoplaste mit den genannten Dotierstoffen in Reineinfärbung zeigen ein leicht metallisches Schimmern, behalten aber ihre Transparenz. Durch den Zusatz von 0,2 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.%, an deckenden Pigmenten, wie z.B. Titandioxid, kann dieser metallische Glanz, insbesondere bei Polyolefinen, bei Bedarf völlig überdeckt werden. Ferner können den Kunststoffen Farbmittel zugesetzt werden, die farbliche Variationen jeder Art zulassen und gleichzeitig eine Beibehaltung der Lasermarkierung gewährleisten. Geeignete Farbmittel sind insbesondere farbige Metalloxidpigmente sowie organische Pigmente und Farbstoffe.

Die für die Markierung geeigneten Effektpigmente basieren vorzugsweise auf plättchenförmigen, vorzugsweise transparenten oder semitransparenten Substraten aus z.B. Schichtsilikaten, wie etwa synthetischer oder natürlicher Glimmer, Talk, Kaolin, Sericit. Die Effektpigmente können jedoch auch Glasplättchen, SiO_2 -Plättchen, Al_2O_3 -Plättchen und/oder TiO_2 -Plättchen enthalten.

Besonders bevorzugte Substrate sind mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppen. Als Metalloxide werden dabei sowohl farblose hochbrechende Metalloxide, wie insbesondere Titandioxid und/oder Zinnoxid verwendet als auch gefärbte Metalloxide wie z.B. Antimon-Zinn-Oxid, Eisenoxid (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) und/oder Chrom(III)-oxid. Zusätzlich können auch noch niedrigbrechende Oxidschichten, wie z.B. Siliziumdioxid beim Pigmentaufbau enthalten sein.

Plättchenförmige Pigmente sind bekannt und größtenteils kommerziell erhältlich, z. B. unter der Marke Iriodin[®] der Fa. Merck KGaA, oder können nach dem Fachmann bekannten Standardverfahren hergestellt werden. Effektpigmente auf der Basis transparenter oder semitransparenter plättchenförmiger Substrate werden z. B. beschrieben in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017 und 38 42 330.

Besonders geeignete Effektpigmente sind solche, die folgenden Aufbau aufweisen:

- Glimmer + SnO_2 + TiO_2
- Glimmer + TiO_2
- Glimmer + TiO_2 + Fe_2O_3
- Glimmer + TiO_2 + $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$

Alle bekannten thermoplastischen Kunststoffe, wie sie z.B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Bd. 15, Verlag VCH beschrieben werden, können für die Lasermarkierung Anwendung finden. Geeignete Kunststoffe sind z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyamide, Polyester, Polyesterester, Poly-

etherester, Polyphenylenether, Polyacetal, Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polycarbonat, Polyethersulfone und Polyetherketone sowie deren Copolymeren und/oder Mischung.

5

Die Einarbeitung der Effektpigmente und des Metall- bzw. Halbmetallpulvers in den thermoplastischen Kunststoff erfolgt, indem das Kunststoffgranulat mit dem Dotierstoff gemischt und dann unter Wärmeeinwirkung verformt wird. Die Zugabe des Metall- bzw. Halbmetallpulvers bzw. des Pulvergemisches und des Effektpigments zu dem Kunststoff kann gleichzeitig oder nacheinander erfolgen. Dem Kunststoffgranulat können bei der Einarbeitung des Dotierstoffs gegebenenfalls Haftmittel, organische polymerverträgliche Lösungsmittel, Stabilisatoren und/oder unter den Arbeitsbedingungen temperaturstabile Tenside zugesetzt werden. Die Herstellung der dotierten Kunststoffgranulate erfolgt in der Regel so, daß in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit eventuellen Zusätzen benetzt und danach der Dotierstoff zugesetzt und untergemischt wird. Die Pigmentierung des Kunststoffes erfolgt in der Regel über ein Farbkonzentrat (Masterbatch) oder Compound. Die so erhaltene Mischung kann dann direkt in einem Extruder oder einer Spritzgießmaschine verarbeitet werden. Die bei der Verarbeitung gebildeten Formkörper zeigen eine sehr homogene Verteilung des Dotierstoffs. Anschließend findet die Lasermarkierung mit einem geeigneten Laser statt.

10

15

20

25

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen lasermarkierbaren Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß ein thermoplastischer Kunststoff mit dem Dotierstoff gemischt und dann unter Wärmeeinwirkung verformt wird.

30

35

Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, daß der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines Nd:YAG-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Excimer-Laser, z.B. über eine Maskentechnik, möglich. Jedoch sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption des verwendeten Pigments aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Die erhaltene Markierung wird durch die Bestrah-

lungszeit (bzw. Pulszahl bei Pulslasern) und Bestrahlungsleistung des Lasers sowie des verwendeten Kunststoffsystems bestimmt. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

5

Der verwendete Laser hat im allgemeinen eine Wellenlänge im Bereich von 157 nm bis 10,6 μm , vorzugsweise im Bereich von 532 nm bis 10,6 μm . Beispielsweise seien hier CO_2 -Laser (10,6 μm) und Nd:YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) oder gepulste UV-Laser erwähnt. Die Excimer-

10 laser weisen folgende Wellenlängen auf: F_2 -Excimerlaser (157 nm), ArF-Excimerlaser (193 nm), KrCl-Excimerlaser (222 nm), KrF-Excimerlaser (248 nm), XeCl-Excimerlaser (308 nm), XeF-Excimerlaser (351 nm), frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser mit Wellenlängen von 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 265 nm (frequenzvervieracht). Besonders

15 bevorzugt werden Nd:YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) und CO_2 -Laser eingesetzt. Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm^2 bis 50 J/cm^2 , vorzugsweise 0,3 mJ/cm^2 bis 10 J/cm^2 . Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 kHz. Entsprechende Laser, die im

20 erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind kommerziell erhältlich.

25

Die Verwendung des erfindungsgemäß pigmentierten Kunststoffes kann auf allen Gebieten erfolgen, wo bisher übliche Druckverfahren zur Beschriftung von Kunststoffen eingesetzt werden. Beispielsweise können Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff in der Elektro-, Elektronik- und Kraftfahrzeugindustrie Anwendung finden. Die Kennzeichnung und Beschriftung von z.B. Kabeln, Leitungen, Zierleisten bzw. Funktionsteilen im Heizungs-, Lüftungs- und Kühlbereich oder Schalter,

30 Stecker, Hebel und Griffe, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, können selbst an schwer zugänglichen Stellen mit Hilfe von Laserlicht markiert werden. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Kunststoffsystem bei Verpackungen im Lebensmittelbereich oder im Spielzeugbereich eingesetzt werden. Die Markierungen auf den Verpackungen

35 zeichnen sich dadurch aus, daß sie wisch- und kratzfest, stabil bei nachträglichen Sterilisationsprozessen, und hygienisch rein beim Markierungs-

prozeß aufbringbar sind. Komplette Etikettenbilder können dauerhaft auf die Verpackung für ein Mehrwegsystem aufgebracht werden. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die Laserbeschriftung sind Kunststoffmarken zur individuellen Kennzeichnung von Tieren, sogenannte Cattle Tags oder Ohrmarken. Über ein Barcodesystem werden die Informationen gespeichert, welche spezifisch dem Tier zugehörig sind. Diese können bei Bedarf wieder mit Hilfe eines Scanners abgerufen werden. Die Beschriftung muß sehr dauerhaft werden, da die Marke teilweise über mehrere Jahre an den Tieren verbleiben.

Die Lasermarkierung von Kunststoffgegenständen bzw. Formkörpern, die aus dem erfindungsgemäßen Kunststoff bestehen, ist somit möglich.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen. Die angegebenen Prozentangaben sind Gewichtsprozent.

Beispiele

Beispiel 1

10 g Iridin[®] 103 (mit TiO₂ beschichtetes Glimmerpigment der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) werden mit 0,2 g Silizium-Pulver (Produkt der Merck KGaA) und 0,07 g wasserfreiem CaCl₂ gemischt.

Ein PP-Granulat (PP-HD, Stamylen PPH 10 der Fa. DSM) wird durch Zusatz von 0,5 % der hergestellten Mischung im Spritzguß verarbeitet. Nach der Beschriftung mit einem CO₂-Laser zeigen die Platten eine dunkle und abriebfeste Beschriftung mit hohem Kontrast.

Beispiel 2

10 g Minatec[®] 30 CM (TiO₂-Glimmerpigment mit einer Antimon-Zinnoxidschicht der Merck KGaA) werden mit 0,2 g Silizium-Pulver (Produkt der Merck KGaA) und 0,07 g wasserfreiem CaCl₂ gemischt.

Ein PP-Granulat (PP-HD, Stamylen PPH 10 der Fa. DSM) wird durch Zusatz von 0,5 % der hergestellten Mischung im Spritzguß verarbeitet. Nach der Beschriftung mit einem Nd: YAG-Laser zeigen die Platten eine dunkle und abriebfeste Beschriftung mit hohem Kontrast.

5

Beispiel 3

10 g Iridin[®] 103 (mit TiO₂ beschichtetes Glimmerpigment der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) werden mit 0,2 g Zink-Pulver (Produkt der Merck KGaA) gemischt.

10

Ein PP-Granulat (PP-HD, Stamylen PPH 10 der Fa. DSM) wird durch Zusatz von 0,5 % der hergestellten Mischung im Spritzguß verarbeitet. Nach der Beschriftung mit einem CO₂-Laser zeigen die Platten eine dunkle und abriebfeste Beschriftung mit hohem Kontrast.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Lasermarkierbare Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß thermoplastische Kunststoffe als Dotierstoff
5
 - mindestens ein Metall- bzw. Halbmetallpulver ausgewählt aus der Gruppe Aluminium, Bor, Titan, Magnesium, Kupfer, Zinn, Silizium und/ oder Zink
- 10 und
 - ein oder mehrere Effektpigmente auf Basis von Schichtsilikaten enthalten.
- 15 2. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall- bzw. Halbmetallpulver Silizium ist.
- 20 3. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Kunststoffe als Effektpigment Perlglanzpigmente auf Basis von natürlichen oder synthetischen Glimmerplättchen enthalten.
- 25 4. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Perlglanzpigment ein TiO_2 und/oder Antimon-Zinn-Oxid beschichtetes Glimmerpigment ist.
- 30 5. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Metall- bzw. Halbmetallpulver 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Effektpigment, beträgt.
- 35 6. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff ein Polyethylen, Polypropylen, Polyamid oder ein Polyester ist.

7. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Metallhalogenid enthalten.
- 5 8. Lasermarkierbare Kunststoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Farbpigmente enthalten.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung von lasermarkierbaren Kunststoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zu dem thermoplastischen Kunststoff das Metall- bzw. Halbmetallpulver bzw. deren Gemische und ein oder mehrere Effektpigmente gleichzeitig oder nacheinander und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe gibt und dann den Kunststoff unter Wärmewirkung verformt.
- 15 10. Verwendung der lasermarkierbaren Kunststoffe nach Anspruch 1 als Material zur Herstellung von Formkörpern, die mit Hilfe von Laser-Strahlung markiert werden.
- 20 11. Formkörper bestehend aus dem lasermarkierbaren Kunststoff nach Anspruch 1.

25

30

35

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Kunststoffe, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Dotierstoff

5

- mindestens ein Metall- bzw. Halbmetallpulver ausgewählt aus der Gruppe Aluminium, Bor, Titan, Magnesium, Kupfer, Zinn, Silizium und/oder Zink

10

und

- ein oder mehrere Effektpigmente auf Basis von Schichtsilikaten

enthalten.

15

20

25

30

35